

jp2001518893/pn

L3 ANSWER 2 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1998-557457 [47] WPINDEX  
DOC. NO. NON-CPI: N1998-434528  
DOC. NO. CPI: C1998-166889  
TITLE: New red colouring hyper-chromic naphthol-pyran compounds  
- which have high rates of colouring and bleaching at  
ambient temperatures, and may be tuned to a particular  
shade of red..  
DERWENT CLASS: A60 A89 E13 E23 G02 G06 P81 P83  
INVENTOR(S): CLARKE, D A; CORNS, S N; GABBUTT, C D; HEPWORTH, J D;  
HERON, B M; PARTINGTON, S M  
PATENT ASSIGNEE(S): (ROBI-N) ROBINSON LTD JAMES  
COUNTRY COUNT: 21  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 9845281	A1	19981015	(199847)*	EN	21	C07D311-92	
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE							
W: GB JP US							
GB 2338233	A	19991215	(200001)			C07D311-92	
EP 973761	A1	20000126	(200010)	EN		C07D311-92	
R: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL							
GB 2338233	B	20010905	(200152)			C07D311-92	
US 6294112	B1	20010925	(200158)			G02B005-23	
JP 2001518893	W	20011016	(200176)		21	C07D311-92	<--
EP 973761	B1	20020703	(200243)	EN		C07D311-92	
R: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL							
DE 69806367	E	20020808	(200259)			C07D311-92	
ES 2179480	T3	20030116	(200316)			C07D311-92	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 9845281	A1	WO 1998-GB995	19980403
GB 2338233	A	WO 1998-GB995	19980403
		GB 1999-22328	19990921
EP 973761	A1	EP 1998-914972	19980403
		WO 1998-GB995	19980403
GB 2338233	B	WO 1998-GB995	19980403
		GB 1999-22328	19990921
US 6294112	B1	WO 1998-GB995	19980403
		US 1999-402355	19991216
JP 2001518893	W	JP 1998-542494	19980403
		WO 1998-GB995	19980403
EP 973761	B1	EP 1998-914972	19980403
		WO 1998-GB995	19980403
DE 69806367	E	DE 1998-606367	19980403
		EP 1998-914972	19980403
		WO 1998-GB995	19980403
ES 2179480	T3	EP 1998-914972	19980403

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
GB 2338233	A Based on	WO 9845281
EP 973761	A1 Based on	WO 9845281
GB 2338233	B Based on	WO 9845281
US 6294112	B1 Based on	WO 9845281
JP 2001518893	W Based on	WO 9845281
EP 973761	B1 Based on	WO 9845281
DE 69806367	E Based on	EP 973761
	Based on	WO 9845281
ES 2179480	T3 Based on	EP 973761

PRIORITY APPLN. INFO: GB 1997-6939 19970404

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07D311-92; G02B005-23  
 SECONDARY: C07D265-30; C07D401-00; C07D405-10; C07D413-10;  
 C07D417-10; C09B057-02; C09D007-12; C09D011-02;  
 C09D201-00; C09K009-02; G02C007-10; G03C001-00  
 ADDITIONAL: C07D409-04  
 INDEX: C07D311:92, C07D333:16; C07D311:92, C07D333:16

BASIC ABSTRACT:

WO 9845281 A UPAB: 19981125

A new naphthol[2,1-b]pyran has the formula (I): R1 = H or -NR2R3, -OR4, -SR4 or R7; R2, R3 = alkyl, carbocyclic or heterocyclic, or R2 and R3 together with the nitrogen atom to which they are attached may form a heterocyclic ring with at least one hetero atom, the ring being optionally substituted with one or more of alkyl, aryl and heteroaryl; R4 = alkyl, perhaloalkyl, aryl or heteroaryl; R5 = (1) a saturated cyclic aminoaryl groups of formula (a) or (b), in which the saturated nitrogen-containing ring has 3-30 atoms (including the nitrogen atom) and may incorporate more or more heteroatoms or groups selected from O, S, NH, N-alkyl, N-aryl and N-heteroaryl; or R5 = an indolino-aryl group of formula (c): R10, R11 = as below, or together they may form a carbocyclic or heterocyclic ring containing 5-8 atoms (including those comprising the indoline ring), optionally with one or more ring atoms replaced by one or heteroatoms selected from O, S and N, and with the nitrogen atom optionally substituted with H, alkyl, aryl or heteroaryl; or R5 = a group of formula (d): m, n = integers, 2-5; or R5 = an unsaturated cyclic aminoaryl group of formula (e)-(g): R6 = R5 or alkyl, alkenyl, alkynyl, carbocyclic, aryl, naphthyl or heteroaryl; R7-R11 = R1 or alkyl, haloalkyl, alkylthio, aryl, arylthio, heteroaryl, halogen, nitrile, carboxylate, ester, nitro, or R7 may be a carbocyclic or heterocyclic ring fused to faces f, gh, i, j or k. Also claimed is a composition comprising a polymeric material and (I).

USE - In ophthalmic or sunglasses lenses, optical filters, windows, paints or inks (all claimed) as a red colouring, hyper-chromic photochromic material.

ADVANTAGE - The photochromic materials have high rates of colouring and bleaching at ambient temperatures, and they have a high induced optical density in the coloured form. The 3-substituent may be selected to fine-tune the shade of the material through the red region of the visible spectrum.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT:

CPI GMPI

FIELD AVAILABILITY:

AB; GI; DCN

MANUAL CODES:

CPI: A08-E04; A12-B01; E06-A03; E26-B; G02-A03A; G04-A01;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-518893

(P2001-518893A)

(43) 公表日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 7 D 311/92	1 0 1	C 0 7 D 311/92	1 0 1
405/10		405/10	
413/10		413/10	
417/10		417/10	
C 0 9 B 57/02		C 0 9 B 57/02	A
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-542494  
 (86) (22) 出願日 平成10年4月3日 (1998. 4. 3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年10月4日 (1999. 10. 4)  
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 8 / 0 0 9 9 5  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 5 2 8 1  
 (87) 国際公開日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)  
 (31) 優先権主張番号 9 7 0 6 9 3 9 . 7  
 (32) 優先日 平成9年4月4日 (1997. 4. 4)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), GB, JP, US

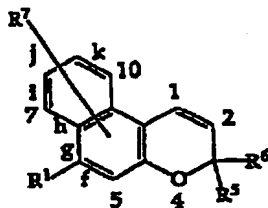
(71) 出願人 ジェームス・ロビンソン・リミテッド  
 イギリス国、エイチディー1・6ビーユー、  
 フッダースフィールド、ビー・オー・  
 ボックス 83、ヒルハウス・レーン  
 (72) 発明者 クラーク、デビット・エー  
 イギリス国、エイチディー6・2エックス  
 ディー、ブリッグハウス、ラストリック、  
 ウェントワース・コート 23  
 (72) 発明者 ヘロン、バーナード・マーク  
 イギリス国、エイチユー15・1エービー、  
 ヨークシャー、イースト・ライディング、  
 ブロー、ウェルトン・ロード 63  
 (74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色着色の濃色な3H-ナフト [2, 1-b] ピラン

## (57) 【要約】

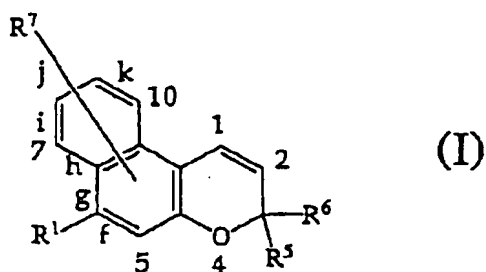
一般式 (I) をもつ赤色着色の濃色化合物 (式中、R<sup>1</sup> はH、NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>、OR<sup>4</sup>、SR<sup>4</sup>またはR<sup>7</sup>であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はアルキルもしくは炭素環基であるかまたはそれらが結合している窒素原子とともに複素環を形成し；R<sup>4</sup>はR<sup>1</sup>と同じかまたはアルキル、パーハロアルキル、アリールもしくはヘテロアリール基であり；R<sup>7</sup>はアルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロまたはf、g h、i、jもしくはkの面に縮合した炭素環または複素環であり；R<sup>5</sup>は環式アミノアリール基、インドリノアリール基、三環式窒素複素環、または不飽和環式アミノアリール基である。



(I)

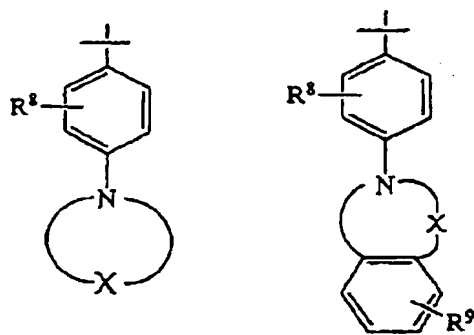
## 【特許請求の範囲】

1. 一般式 (I) のナフト [2, 1-b] ピラン。



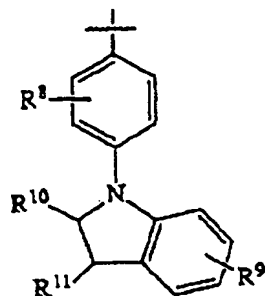
(式中、 $R^1$ はHまたは式 $-NR^2R^3$ または $-OR^4$ または $SR^4$ または $R^7$ の基を示し、 $R^1$ が $NR^2R^3$ の場合には、 $R^2$ および $R^3$ の各々は、同一でも異なってもよく、独立にアルキル基または炭素環もしくは複素環基を示すか、または $R^2$ および $R^3$ はそれらが結合している窒素原子を共有して1つ以上のヘテロ原子を含む複素環を示し、かつ非置換であるかまたはアルキル、アリールおよびヘテロアリール基から選択される少なくとも1つの基を有し； $R^1$ が $OR^4$ または $SR^4$ の場合には、基 $R^4$ はアルキル基、パーハロアルキル基またはアリールもしくはヘテロアリール基を示し；

$R^5$ は下記式から選択される飽和環式アミノアリール基を示すか



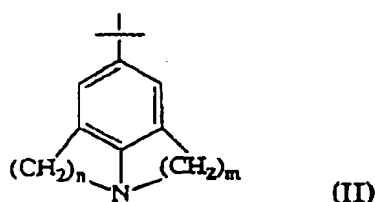
(式中、飽和窒素含有環の大きさは3ないし30原子(N原子を含む)であり、1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子または基(X) (XはO, S, NH, N-アルキル, N-アリールまたはN-ヘテロアリール)を含んでいてもよい)；または

$R^5$ は下記式のインドリノアリール基を示すか



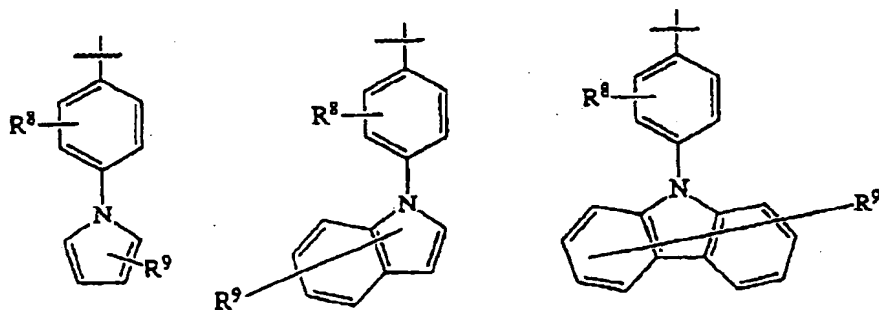
(式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、以下で特定される基に加えて、結合して5ないし8原子（インドリン環を構成する原子を含む）の環を形成していてもよく、前記環は炭素環または複素環（1つ以上の環炭素原子がO, S, またはNから選択される1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子で置換され、前記窒素原子はH、アルキル、アリールまたはヘテロアリール基を有する）である）；または

$R^5$  は式 (II) のものでもよく



(式中mおよびnはともに2ないし5の整数であり、同一でも異なってもよい)；または

$R^5$  は下記式から選択される不飽和環式アミノアリール基を示し、



$R^6$  は  $R^5$  と同一でも異なってもよく、 $R^6$  が  $R^5$  と異なる場合にはアルキル

、アルケニル、アルキニル、炭素環、アリール、ナフチルおよびヘテロアリール基から選択され；その $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、多数の同一のまたは異なるものがあってもよく、 $R^1$ に対して特定された基に加えて、アルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロから選択されるか、または $R^7$ はf、g h、i、jまたはkの面に縮合した炭素環または複素環を示すことがある。)

2.  $R^1$ 基がピペリジノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

3.  $R^1$ 基がモルホリノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

4.  $R^1$ 基がN-アルキルピペラジノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

5.  $R^1$ 基がN-インドリノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

6.  $R^5$ 基が4-モルホリノフェニル基、4-ピロリジノフェニル基または4-(4-メチルピペラジノ)フェニル基であり、 $R^6$ 基がフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、4-トリフルオロメチルフ

エニル基、2-チエニルまたは3-チエニルであることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のナフトピラン化合物。

7. mおよびnがともに3であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか記載のナフトピラン化合物。

8. 6-モルホリノ-3(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト-[2,1-b]ピラン。

9. 6-モルホリノ-3(4-ピペリジノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト-[2,1-b]ピラン。

10. 6-モルホリノ-3(4-モルホリノフェニル)-3(2-チエニル)-3H-ナフト-[2,1-b]ピラン。

11. 3-(4-メトキシフェニル)-6-モルホリノ-3-(4-ピペリジノフェニル)-3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

12. 6-モルホリノ-3-(4-ピロリジノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

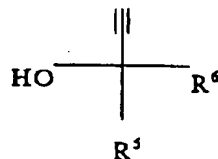
13. 6-モルホリノ-3-(4-モルホリノフェニル)-3-(4-トリフルオロメチルフェニル)-3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

14. 3-(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン。

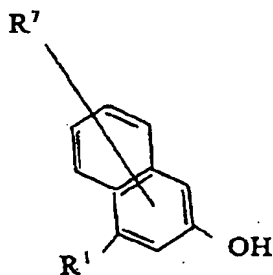
15. 3-(4-モルホリノフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン。

16. 実質的に本明細書に記載された、請求項1で定義されたナフト[2, 1-b]ピラン。

17. 下記式のアセチレン系誘導体を



下記式のナフタレン誘導体と



酸触媒および溶媒の存在下で反応させる工程を有することを特徴とする請求項1で定義されたナフト[2, 1-b]ピランの製造方法。

18. 実質的に本明細書において例1、2、3、4または5に記載された、請求項16記載の方法。

19. ポリマー材料；および請求項1ないし16いずれかに定義されたナフト〔2, 1-b〕ピランを含有することを特徴とする組成物。

20. ポリマー材料が、ポリオール（アリル カーボネート）ポリマー；ポリアクリレート；セルロース アセテート、トリアセテート、アセテート プロピオネートまたはアセテート ブチレート；ポリ（ビニル アセテート）；ポリ（ビニル アルコール）；ポリウレタン；ポリカーボネート；ポリエチレン テレフタレート；ポリスチレン；ポリ（トリエチレングリコール ジメタクリレート）；ポリ（ジエチレングリコール ビス（アリル カーボネート））を含有することを特徴とする請求項19記載の組成物。

21. 請求項1ないし16いずれかにクレームされたナフト〔2, 1-b〕ピランを含有することを特徴とする眼科レンズもしくはサングラスレンズ、光ファイバー、窓、ペンキまたはインキ。



## 【発明の詳細な説明】

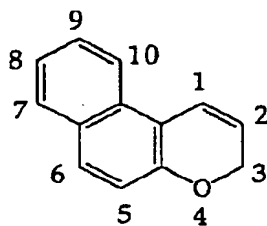
## 赤色着色の濃色な3H-ナフト[2, 1-b]ピラン

本発明は新規な赤色着色の濃色な3H-ナフト[2, 1-b]ピラン・フォトクロミック化合物およびそれらを含む製品に関する。

フォトクロミズムはよく知られた物理現象であり、「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、H. ディールおよびH. ボウアスーローレント編、エルセビアー、1990に詳細に記載されている。

3H-ナフト[2, 1-b]ピラン系は、たとえばY. ハーシュバークとE. フィッシャー、J. Chem. Soc., 1954, 3129およびR. リビングストンら、J. Chem. Soc., 1958, 2422に記載されているように、フォトクロミック効果が可能または発揮することが知られている。

基本的な3H-ナフト[2, 1-b]ピランの構造を以下に示す：



3H-ナフト[2, 1-b]ピラン系は集中的に研究されており、たとえば3-スプロシクロアルキル置換の3H-ナフト[2, 1-b]ピランが米国特許4, 826, 977号(1989)、PCT WO91/00861(1991)および米国特許5, 532, 361号(1996)に記載されている。

3-アルキルまたは3-シクロアルキル 3-アリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピランのフォトクロミック性が米国特許4, 818, 096号(1989)およびPCT WO92/06455(1992)に記載されている。しかし、3, 3-ジアリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピランは3-スプロシクロアルキルまたは3-アルキル 3-アリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピ

ランと比較して、優れたフォトクロミック性を持つことが示されている。たとえば3-(4-ビフェニル)-3-アリール-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン

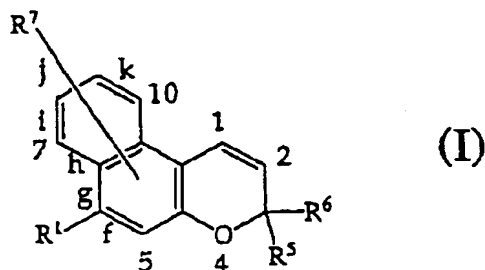
を記載しているPCT WO97/06455 (1997) 参照。

3H-ナフト [2, 1-b] ピラン環における置換基のタイプと位置は、フォトクロミック効果の色、強さおよび速さを制御するのに決定的に重要であることが示されている。以下の特許はこのような特徴を示している：PCT WO92/09593 (1992) は5位に置換基を有する3, 3-ジアリール-3H-ナフト [2, 1-b] ピランを示している；PCT WO95/00867 (1995) は8位にアルコキシまたはアリールオキシ基を含む3, 3-ジアリール-3H-ナフト [2, 1-b] ピランに関する；米国特許5, 520, 853号 (1996) は6位にアルコキシまたはアリールオキシ基を含む3, 3-ジアリール-3H-ナフト [2, 1-b] ピランを記載している。2つの密接に関連する文献、PCT WO94/22850 (1994) および米国特許5, 552, 090号 (1996) は、6位に環式アミノ基を有する3, 3-ジアリール-3H-ナフト [2, 1-b] ピランをクレームしている。

3H-ナフト [2, 1-b] ピラン環上に配置された置換基の効果に加えて、3, 3-ジアリール-3H-ナフト [2, 1-b] ピランの3-アリール基上のオルト置換基の存在は、フォトクロミック効果の脱色速度に影響することが示されている。米国特許5, 066, 818号 (1991) およびPCT WO95/00866 (1995) 参照。

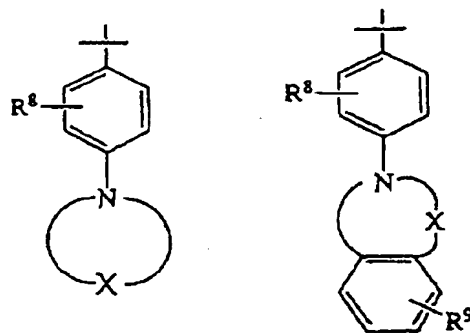
我々は、少なくとも1つの3 (環式アミノ アリール) 基は、6-置換-3H-ナフト [2, 1-b] ピランのフォトクロミズムに予期しないかつ有益な効果を与えることを見出した。特に、このC-3置換基は、フォトクロミック材料に室温で着色および脱色 (退色) の非常に望ましい速度を与えるだけでなく、着色形態において高い誘導光学濃度を有する材料を生じさせる。さらに、フォトクロミック化合物上のこのC-3基の思慮深い選択により、光照射時に発色する赤色の色合いを可視スペクトルの赤色領域の全域にわたって細かく調整できる。

本発明によれば、一般式 (I) のナフト [2, 1-b] ピランが提供される。



(式中、 $R^1$ はHまたは式 $-NR^2R^3$ または $-OR^4$ または $SR^4$ または $R^7$ の基を示し、 $R^1$ が $NR^2R^3$ の場合には、 $R^2$ および $R^3$ の各々は、同一でも異なってもよく、独立にアルキル基または炭素環もしくは複素環基を示すか、または $R^2$ および $R^3$ はそれらが結合している窒素原子を共有して1つ以上のヘテロ原子を含む複素環を示し、かつ非置換であるかまたはアルキル、アリールおよびヘテロアリール基から選択される少なくとも1つの基を有し； $R^1$ が $OR^4$ または $SR^4$ の場合には、基 $R^4$ はアルキル基、パーハロアルキル基またはアリールもしくはヘテロアリール基を示し；

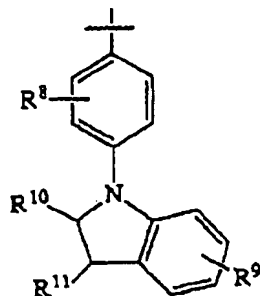
$R^5$ は下記式から選択される飽和環式アミノアリール基を示すか



(式中、飽和窒素含有環の大きさは3ないし30原子(N原子を含む)であり、1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子または基(X)(XはO, S, NH, N-アルキル, N-アリールまたはN-ヘテロアリール)を含んでいてもよ

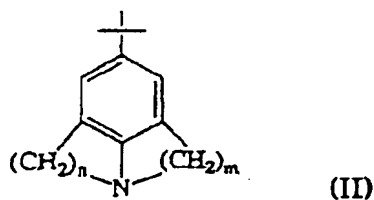
い) ; または

$R^5$ は下記式のインドリノアリール基を示すか



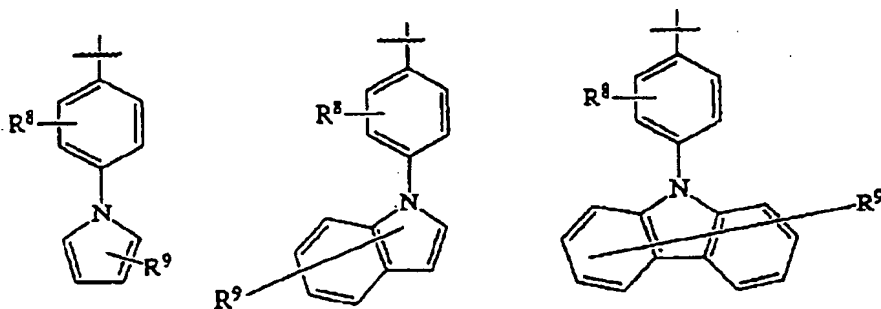
(式中、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、以下で特定される基に加えて、結合して5ないし8原子（インドリン環を構成する原子を含む）の環を形成していてもよく、前記環は炭素環または複素環（1つ以上の環炭素原子がO, S, またはNから選択される1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子で置換され、前記窒素原子はH、アルキル、アリールまたはヘテロアリール基を有する）である）；または

$R^5$  は式 (II) のものでもよく



(式中  $m$  および  $n$  はともに2ないし5の整数であり、同一でも異なってもよい)；または

$R^5$  は下記式から選択される不飽和環式アミノアリール基を示し、



$R^6$  は  $R^5$  と同一でも異なってもよく、 $R^6$  が  $R^5$  と異なる場合にはアルキル

、アルケニル、アルキニル、炭素環、アリール、ナフチルおよびヘテロアリール基から選択され；その $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、多数の同一のまたは異なるものがあってもよく、 $R^1$ に対して特定された基に加えて、アルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロから選択されるか、または $R^7$ はf、gh、i、jまたはkの面に縮合した炭素環または複素環を示すことがある。)

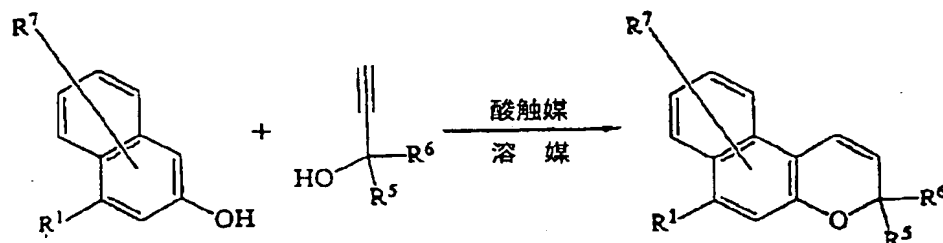
本発明の新規なピラン化合物により示されるフォトクロミック性、すなわちそれらの室温での着色形の望ましい脱色速度、着色形の高い誘導光学濃度および赤色の色合いの制御は、これらの化合物をポリマーホスト材料へ混入して前記ポリマーホスト材料にフォトクロミック性を与えるためのフォトクロミック材料として特に有用にする。本発明のフォトクロミック材料を含有するポリマーホスト材料の応用例は、サングラスのレンズおよび眼科レンズ、光ファイバー、ならびに乗り物たとえば乗用車（サンルーフを含む）、航空機および船舶の窓ならびに建築用途たとえば家の窓およびフォトクロミックな「ステンドグラス」の窓を含む。さらなる用途は、ペンキ、インキおよび他の同様な調合物への混入を含み得る。

本発明のフォトクロミックなピランは、十分に確立された手順たとえば欧州特許0254020号または米国特許5,066,818号に記載されている手順により「プラスチック」のホスト材料に混入することができる。

本発明のフォトクロミック材料の高い誘導光学濃度は、ポリマーホスト材料または溶液に有用な程度のフォトクロミズムを与えるために要するフォトクロミック材料の量を大幅に減らして、合成上の労力およびコストをかなり節約することを可能にする。さらに、本発明のフォトクロミック材料を少量だけ使用することは、材料自体の固有の色によりまたはフォトクロミック材料の使用による着色した疲労／劣化生成物の生成により、フォトクロミック材料が脱色状態に与えることがあり得るあらゆる望ましくない着色を結果的に減らすという副次的利点もある。

代表的なホスト材料は、ポリマー材料、好ましくは光学的に透明なポリマー材料、例えばポリオール（アリル カーボネート）モノマーのポリマー、ポリアクリレート例えばポリメチルメタクリレート、セルロース アセテート、セルロース トリアセテート、セルロース アセテート プロピオネート、セルロースアセテート ブチレート、ポリ（ビニル アセテート）、ポリ（ビニル アルコール）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレン テレフタレート、ポリスチレン、ポリ（トリエチレングリコール ジメチルアクリレート）、ポリ（ジエチレングリコール ビス（アリル カーボネート））および種々のコポリマー混合物である。

本発明のナフト〔2，1-b〕ピランは、以下の反応スキームに基づく一般的な方法により調製することができる：



この一般的な合成方法論は、例えば、L. メルリニによる「複素環化学における進歩」、1975、18巻、159頁、およびR. ガグリールメッティによる「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、8章、H. ディールお

よびH. ボウアスローレント編、エルセビアー、1990、またさらにいくつかの特許文献、例えばWO94/22850および米国特許5,520,853（1996）に詳細に説明されている。上記のスキームに示されているプロパルギルアルコールの合成は、公知の方法、例えばT. F. ラトレッジ「アセチレン系化合物」、ラインホルト、ニューヨーク、1968で得られる。

プロパルギルアルコールの合成に必要なアミノ置換ベンゾフェノンは、市販品を入手できるが、または環式第二アミンによるハロゲノ ベンゾフェノンからのハライドイオンの求核性の芳香族的な置換を含む文献上の手順により得られる。

求核性の芳香族的な置換反応は文献になっている。たとえば、Topics in Current Chemistry, 1975, 59, 33-64; Chimia, 1980, 34, 1-11; Accounts of Chemical Research, 1978, 11, 147-52 参照。

2-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物は、市販品を入手できるかまたは公知の合成法もしくはこのような方法から派生した方法により得られる。たとえば、WO94/22850 参照。

酸触媒は、酸性アルミナ（ブロックマン1）、酢酸、トリフルオロ酢酸、アリールまたはアルキルスルホン酸、シリカ、粘土（例えばモンモリロナイト、トンシル）または酸性交換樹脂から選択することができる。

反応によく用いられる有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび比較的高沸点のアルカンを含む。

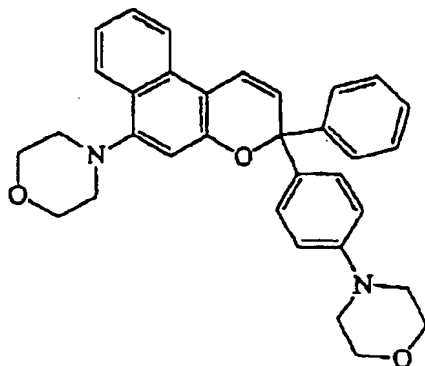
本発明をより完全に理解できるために、以下の例を説明のためのみで示す。

#### 例 1

6-モルホリノー-3（4-モルホリノフェニル）-3-フェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン

4-モルホリノー-2-ナフトール（1.5 g、6.5 mmol）および1（4-モルホリノフェニル）-1-フェニルプロプ-2-イン-1-オール（1.92 g、6.5 mmol）を酸性アルミナ（ブロックマン1）（4.0 g）を含むトルエン（65 cm<sup>3</sup>）に溶解した溶液を60分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナをEtOAc（200 cm<sup>3</sup>）でよく洗った。ろ過液から溶媒を

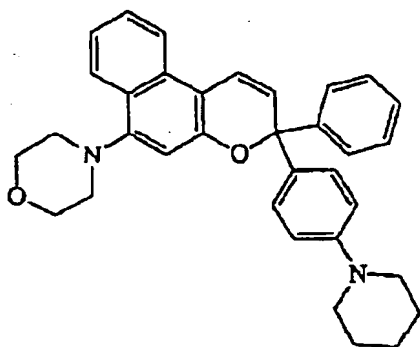
除去することにより油を得て、これを室温で放置して固化させた。EtOAc/トルエンからの再結晶により、6-モルホリノー-3（4-モルホリノフェニル）-3-フェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピランを得た（収量=2.4 g、理論収量=3.3 g、73%、融点=187-188℃（補正せず）、トルエン中での $\lambda_{max}$ =469 nm、すなわち赤色-橙色）。



### 例 2-5

同一の手順を用い、以下の3H-ナフト[2, 1-b]ピランを得た。

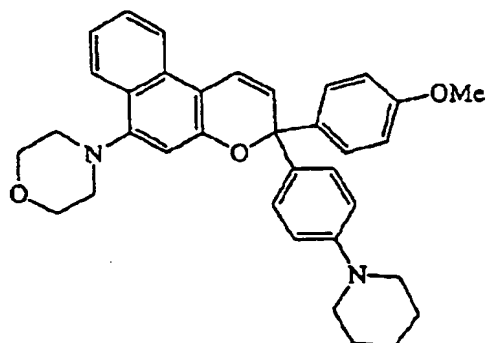
(2) 4-モルホリノ-2-ナフトールおよび1-フェニル-1-(4-ピペリジノフェニル)-1-プロプ-2-イン-1-オールから6-モルホリノ-3-(4-ピペリジノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン (収量=1.76 g、理論収量=2.19 g、80% (EtOAcおよびヘキサンからの再結晶後)、融点=170.5-172℃ (補正せず)、トルエン中での $\lambda_{max}$ =485 nm、すなわち赤色-橙色)。



(3) 4-モルホリノ-2-ナフトールおよび1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピペリジノフェニル)-1-プロプ-2-イン-1-オールから3-(4-メトキシフェニル)-6-モルホリノ-3-(4-ピペリジノフェニル)-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン (収量=1.74 g、理論収量=2.32 g、75% (EtOAc、ヘキサンおよびエタノールからの再結晶後)、融点=2

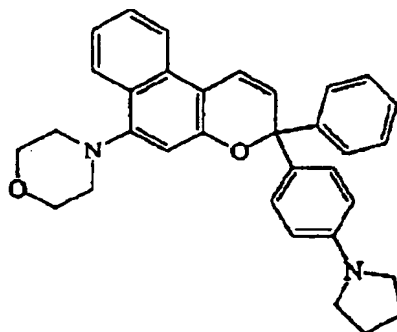


47-249℃（補正せず）、トルエン中での $\lambda_{max}=489\text{ nm}$ 、すなわち赤色-橙色）。

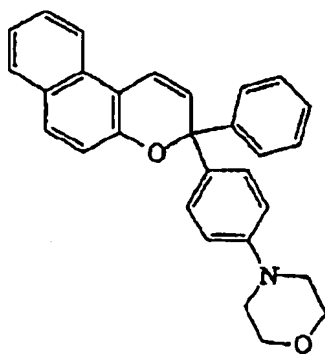


(4) 4-モルホリノ-2-ナフトールおよび1-フェニル-1-(4-ピロリジノフェニル)-プロプ-2-イン-1-オールから6-モルホリノ-3-(4-ピロリジノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピラン（収

量=1.4 g、理論収量=2.12 g、66%（EtOAc、ヘキサンおよび微量のエタノールからの再結晶後）、融点=220-222℃（補正せず）、トルエン中での $\lambda_{max}=513\text{ nm}$ 、すなわち赤色）。



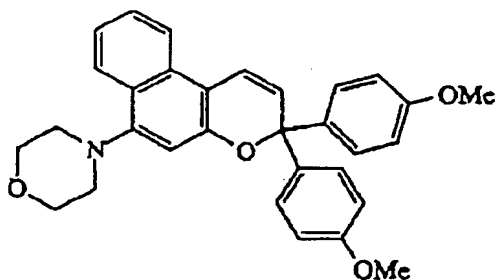
(5) 2-ナフトールおよび1-(4-モルホリノフェニル)-1-フェニルプロプ-2-イン-1-オールから3-(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2,1-b]ピラン（収量=71%（EtOAcおよびヘキサンからの再結晶後）、融点=186-187℃（補正せず）、トルエン中での $\lambda_{max}=500\text{ nm}$ 、すなわち赤色）。



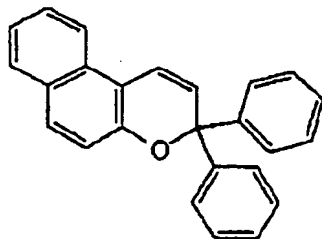
### 例 6 および 7

比較のために以下のものを調製した。これらの材料は黄色を示す。

(6) 4-モルホリノ-2-ナフトールおよび1, 1-ジ(4-メトキシフェニル)-プロパン-2-イン-1-オールから3, 3-ジ(4-メトキシフェニル)-6-モルホリノ-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン(融点=210-212℃(補正せず)、トルエン中での $\lambda_{max}$ =447 nm)。



(7) 2-ナフトールおよび1, 1-ジフェニルプロパン-2-イン-1-オールから3, 3-ジフェニル-3H-ナフト[2, 1-b]ピラン(融点=162-164℃(補正せず)、トルエン中での $\lambda_{max}$ =430 nm)。



### 例 8

本発明のピランをポリマーと混合して本発明の組成物を作製した。たとえば、ポリウレタン組成物を、ピランをモノマーと混合した後に重合することにより作製した。着色したポリエチレンおよびポリプロピレン組成物を、ピランをそれぞ

れのポリマーとブレンドした後、押出成形することにより作製することができる。ピランの量は広範囲で変化させることができるが、通常組成物の0.1ないし0.3重量%の量が用いられる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/GB 98/00995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 C07D311/92 C07D405/10 G02B5/23 G03C1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C07D G03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 250 193 A (THE PLESSEY CY.) 23 December 1987 cited in the application see the whole document ---	1,16-20
A	WO 95 00866 A (PPG INDUSTRIES) 5 January 1995 cited in the application see claims --- -/-	1,16-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "B" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 July 1998		20/07/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Francois, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 98/00995

## C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 3, 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 42375K, page 1327; XP002070792 see abstract & JP 09 124 645 A (TOKUYAMA SODA) 13 May 1997 -----	1, 16-20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 98/00995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 250193 A	23-12-1987	AU 598273 B	21-06-1990
		AU 7441687 A	24-12-1987
		BR 8703053 A	08-03-1988
		CA 1306643 A	25-08-1992
		DE 3787932 D	02-12-1993
		DE 3787932 T	24-02-1994
		GB 2193005 A	27-01-1988
		IN 170758 A	16-05-1992
		JP 63047721 A	29-02-1988
		US 4818096 A	04-04-1989
		ZA 8704317 A	17-12-1987
WO 9500866 A	05-01-1995	US 5384077 A	24-01-1995
		AU 672126 B	19-09-1996
		AU 7173294 A	17-01-1995
		BR 9407267 A	01-10-1996
		CA 2164949 A	05-01-1995
		CN 1125985 A	03-07-1996
		EP 0704067 A	03-04-1996
		JP 8512031 T	17-12-1996
		US 5458815 A	17-10-1995
		US 5552090 A	03-09-1996

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D	7/12 11/02 201/00	C 0 9 D 7/12 11/02 201/00	Z
C 0 9 K	9/02	C 0 9 K 9/02	B
(72)発明者	ガブット、クリストファー・デビッド イギリス国、ビーアール3・2ワイエス、 ランカシャー、プレストン、ノウル・グリ ーン、ニュー・ロウ 7		
(72)発明者	ヘブワース、ジョン・デビッド イギリス国、ビーアール2・7イーアー ル、ランカシャー、プレストン、フルウッ ド、カーノウスティー・クローズ 2		
(72)発明者	バーティングトン、スティーブン・マイケ ル イギリス国、エイチディー7・4ピージ ー、フッダースフィールド、ゴルカー、ウ ッドロイド 48		
(72)発明者	コーンス、スティーブン・ニーゲル イギリス国、エイチディー1・4ジェイエ ヌ、フッダースフィールド、バドック、ピ ーチ・ストリート 10		

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第2区分  
【発行日】平成16年10月14日(2004.10.14)

【公表番号】特表2001-518893(P2001-518893A)

【公表日】平成13年10月16日(2001.10.16)

【出願番号】特願平10-542494

【国際特許分類第7版】

C 0 7 D 311/92

C 0 7 D 405/10

C 0 7 D 413/10

C 0 7 D 417/10

C 0 9 B 57/02

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 201/00

C 0 9 K 9/02

【F I】

C 0 7 D 311/92 1 0 1

C 0 7 D 405/10

C 0 7 D 413/10

C 0 7 D 417/10

C 0 9 B 57/02 A

C 0 9 D 7/12 Z

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 201/00

C 0 9 K 9/02 B

【手続補正書】

【提出日】平成15年9月25日(2003.9.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】



## 手 続 補 正 書

平成15年9月25日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

特願平10-542494号

## 2. 補正をする者

名称 ジェームス・ロビンソン・リミテッド

## 3. 代理人

東京都千代田区霞ヶ関3丁目7番2号

鈴榮特許綜合法律事務所内

〒100-0013 電話03(3502)3181 (大代表)

(5847) 弁理士 鈴 江 武 彦



## 4. 自発補正

## 5. 補正により減少する請求項の数 2

## 6. 補正の対象

明細書、請求の範囲



## 7. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第28行の文を下記の通り訂正する。

## 記

本発明によれば、一般式(I)の赤色着色のフォトクロミックなナフト [2, 1-b] ピランが提供される。

(2) 明細書第5頁(化学式直後の)第1行から第8行までの文を下記の通り訂正する。

## 記

$R^6$  は  $R^5$  と同一でも異なってもよく、 $R^6$  が  $R^5$  と異なる場合にはアリール、ナフチルおよびヘテロアリール基から選択され；その  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、多数の同一のまたは異なるものがあってもよく、 $R^1$  に対して特定された基に加えて、水素、アルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロから選択されるか、または  $R^7$  は f, g h, i, j または k の面に縮合した複素環を示すことがある。)

(3) 明細書第11頁第1行の文を下記の通り訂正する。

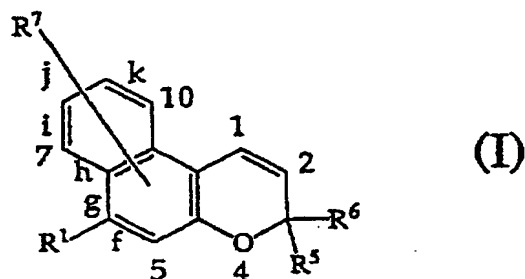
## 記

比較のために以下のものを調製した。これらの材料は黄色を示し、添付のクレームの範囲外である。

(4) 請求の範囲を別紙の通り補正する。

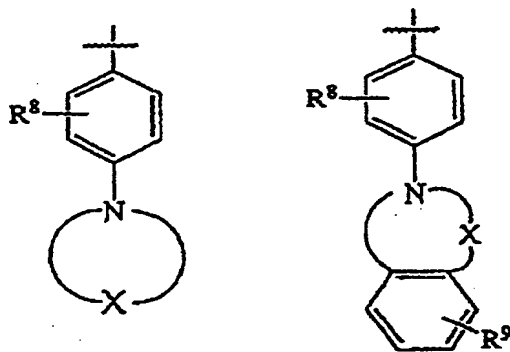
## 請求の範囲

1. 一般式 (I) の赤色着色のフォトクロミックなナフト [2, 1-b] ピラン。



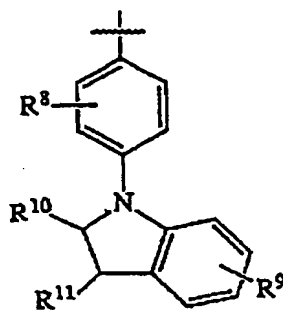
(式中、 $R^1$  は式  $-NR^2R^3$  または  $-OR^4$  または  $SR^4$  または  $R^7$  の基を示し、 $R^1$  が  $NR^2R^3$  の場合には、 $R^2$  および  $R^3$  の各々は、同一でも異なっているもよく、独立にアルキル基または炭素環もしくは複素環基を示すか、または  $R^2$  および  $R^3$  はそれらが結合している窒素原子を共有して1つ以上のヘテロ原子を含む複素環を示し、かつ非置換であるかまたはアルキル、アリールおよびヘテロアリール基から選択される少なくとも1つの基を有し； $R^1$  が  $OR^4$  または  $SR^4$  の場合には、基  $R^4$  はアルキル基、パーハロアルキル基またはアリールもしくはヘテロアリール基を示し；

$R^5$  は下記式から選択される飽和環式アミノアリール基を示すか



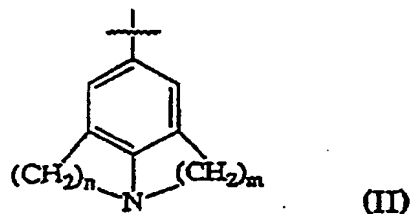
(式中、飽和窒素含有環の大きさは3ないし30原子(N原子を含む)であり、1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子または基(X) (XはO, S, NH, N-アルキル, N-アリールまたはN-ヘテロアリール)を含んでいてもよい) ; または

R<sup>5</sup> は下記式のインドリノアリール基を示すか



(式中、R<sup>10</sup> およびR<sup>11</sup> は、以下で特定される基に加えて、結合して5ないし8原子(インドリン環を構成する原子を含む)の環を形成していてもよく、前記環は炭素環または複素環(1つ以上の環炭素原子がO, S, またはNから選択される1つ以上の同一のまたは異なるヘテロ原子で置換され、前記窒素原子はH、アルキル、アリールまたはヘテロアリール基を有する)である) ; または

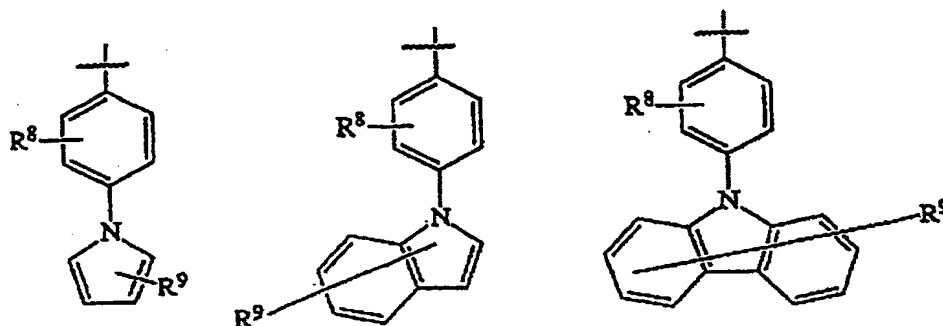
R<sup>5</sup> は式 (II) のものでもよく



(式中mおよびnはともに2ないし5の整数であり、同一でも異なってもよい)

い) ; または

$R^5$  は下記式から選択される不飽和環式アミノアリール基を示し、



$R^6$  は  $R^5$  と同一でも異なってもよく、 $R^6$  が  $R^5$  と異なる場合にはアリール、ナフチルおよびヘテロアリール基から選択され；その  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  および  $R^{11}$  は、多数の同一のまたは異なるものがあってもよく、 $R^1$  に対して特定された基に加えて、水素、アルキル、ハロアルキル、アルキルチオ、アリール、アリールチオ、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、カルボキシレート、エステル、ニトロから選択されるか、または  $R^7$  は f, g h, i, j または k の面に縮合した複素環を示すことがある。)

2.  $R^1$  基がピペリジノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

3.  $R^1$  基がモルホリノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

4.  $R^1$  基がN-アルキルピペラジノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

5.  $R^1$  基がN-インドリノ基であることを特徴とする請求項1記載のナフトピラン化合物。

6.  $R^5$  基が4-モルホリノフェニル基、4-ピロリジノフェニル基または4-(4-メチルピペラジノ)フェニル基であり、 $R^6$  基がフェニル基、4-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、4-トリフルオロメチルフ

エニル基、2-チエニルまたは3-チエニルであることを特徴とする請求項1、  
2、3、4または5記載のナフトピラン化合物。

7. mおよびnがともに3であることを特徴とする請求項1ないし6いずれ  
か記載のナフトピラン化合物。

8. 6-モルホリノー3(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H  
-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

9. 6-モルホリノー3(4-ピペリジノフェニル)-3-フェニル-3H  
-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

10. 6-モルホリノー3(4-モルホリノフェニル)-3(2-チエニル  
) -3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

11. 3-(4-メトキシフェニル)-6-モルホリノー3(4-ピペリジ  
ノフェニル)-3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

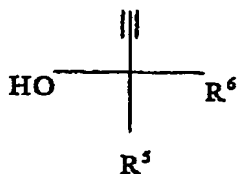
12. 6-モルホリノー3(4-ピロリジノフェニル)-3-フェニル-3  
H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

13. 6-モルホリノー3(4-モルホリノフェニル)-3(4-トリフル  
オロメチル-フェニル)-3H-ナフト-[2, 1-b]ピラン。

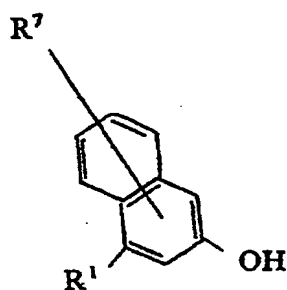
14. 3(4-モルホリノフェニル)-3-フェニル-3H-ナフト[2,  
1-b]ピラン。

15. 3(4-モルホリノフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-3  
H-ナフト[2, 1-b]ピラン。

16. 下記式のアセチレン系誘導体を



下記式のナフタレン誘導体と



酸触媒および溶媒の存在下で反応させる工程を有することを特徴とする請求項1で定義された赤色着色のフォトクロミックなナフト〔2, 1-b〕ピランの製造方法。

17. ポリマー材料と、請求項1ないし15のいずれかに定義されたナフト〔2, 1-b〕ピランとを含有することを特徴とする組成物。

18. ポリマー材料が、ポリオール（アリル カーボネート）ポリマー；ポリアクリレート；セルロース アセテート、トリアセテート、アセテート プロピオネートまたはアセテート ブチレート；ポリ（ビニル アセテート）；ポリ（ビニル アルコール）；ポリウレタン；ポリカーボネート；ポリエチレン テレフタレート；ポリスチレン；ポリ（トリエチレングリコール ジメタクリレート）；ポリ（ジエチレングリコール ビス（アリル カーボネート））を含有することを特徴とする請求項17記載の組成物。

19. 請求項1ないし15のいずれかにクレームされたナフト〔2, 1-b〕ピランを含有することを特徴とする眼科レンズもしくはサングラスレンズ、光ファイバー、窓、ペンキまたはインキ。